

## 4P065

ジカチオン型イオン液体( $[C_n(\text{MIm})_2][\text{TFSA}]_2$ )表面構造の長時間緩和過程  
(名大・VBL<sup>1</sup>, 名大院・理<sup>2</sup>, 千葉大院・融合科学<sup>3</sup>, Sogang大<sup>4</sup>, 東工大院・理工<sup>5</sup>)  
○酒井 康成<sup>1</sup>, 飛田 夏子<sup>2</sup>, 万代 俊彦<sup>3</sup>, 西川 恵子<sup>3</sup>, Kim Doseok<sup>4</sup>, 大内 幸雄<sup>5</sup>

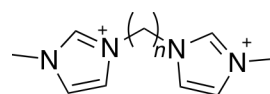
### Long-time relaxation process of the surface structure of dicationic ionic liquids ( $[C_n(\text{MIm})_2][\text{TFSA}]_2$ )

(Nagoya Univ.<sup>1</sup>, Chiba Univ.<sup>2</sup>, Sogang Univ.<sup>3</sup>, Tokyo Institute of Technology<sup>4</sup>)

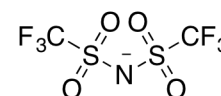
Yasunari Sakai<sup>1</sup>, Natsuko Tobita<sup>1</sup>, Toshihiko Mandai<sup>2</sup>, Keiko Nishikawa<sup>2</sup>, Doseok Kim<sup>3</sup>,  
Yukio Ouchi<sup>4</sup>

#### 【序】

イオン液体は常温付近で液体相を示す塩であり、現在、注目を集めている機能性化合物の一つである。非常に低い蒸気圧、難燃性、様々な物質を溶かせる広い溶解性、高いイオン伝導性などを有しており、合成溶媒、太陽電池などの各種応用が期待されている。



$[C_n(\text{MIm})_2]^{2+}$



$[\text{TFSA}]^{-}$

図 1.  $[C_n(\text{MIm})_2]^{2+}$  および  $[\text{TFSA}]^{-}$  の構造式

イオン液体ではカチオン・アニオンの組み合わせによりその物性が大きく変わることが知られている。中でも、2つのカチオンをアルキル鎖やポリエーテル鎖等のスペーサーで繋いだジカチオンを有するイオン液体は、モノカチオン型イオン液体と比較し、粘度や密度、熱安定性が高いことが報告されている<sup>1,2</sup>。また、モノカチオン型イオン液体を含む熔融塩に関して、表面張力とモル体積の間に一定の相関があることが報告されているが<sup>3</sup>、ジカチオン型イオン液体は異なる相関を示すため<sup>4</sup>、その表面構造等もモノカチオン型イオン液体と大きく異なる可能性がある。

本研究では、ジカチオン型イオン液体 $[C_n(\text{MIm})_2][\text{TFSA}]_2$ の表面構造を表面選択性の高い振動分光法である、赤外-可視和周波発生振動分光(IV-SFG)法を用いて調べた。

#### 【理論】

本研究で用いた、IV-SFG法は二次の非線形光学効果を利用した振動分光であり、試料表面に可視光( $\omega_{\text{vis}}$ )と赤外光( $\omega_{\text{IR}}$ )を同時に照射したときに発生する和周波光( $\omega_{\text{sf}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}}$ )を観測する。二次の非線形光学効果を利用していることから反転対称性を有する系からの和周波光の発生は禁制となるが、液体のような等方性媒質では表面においてのみバルクの反転対称性の破れが期待され(したがって和周波光が発生するため)、IV-SFGは表面選択性の高い分析手法であるとされている。発生する和周波光の強度 $I_{\text{sf}}(\omega_{\text{IR}})$ は二次の非線形感受率の非共鳴成分 $\chi_{\text{NR}}$ と共鳴成分 $\chi_{\text{R}}$ から以下のように表される

$$I_{\text{sf}}(\omega_{\text{IR}}) \propto |x_{\text{NR}} + x_{\text{R}}|^2 = \left| x_{\text{NR}} + \sum_q \frac{A_{q,\text{eff}}}{\omega_{\text{IR}} - \omega_q + i\Gamma_q} \right|^2 \quad (1)$$

ここで $\omega_q$ 、 $\Gamma_q$ はそれぞれ共鳴周波数、減衰定数である。 $A_{q,\text{eff}}$ は $q$ 番目の基準振動モードの実効強度で、その基準振動を有する分子種の表面における数密度や、基準振動モードベクトルの配向などに依存している。SFGスペクトルを(1)式を用いてフィッティングすることで、表面に存在する分子の配向状態や数密度・分子間相互作用状態などを検討することができる。

## 【実験】

本研究では2つのメチルイミダゾリウム環を鎖長の異なるアルキレン鎖でつないだジカチオンを有するイオン液体 $[C_n(\text{MIm})_2][\text{TFSA}]_2$  ( $n = 4 \sim 10, 12$ )を使用した。

IV-SFG 測定には、ピコ秒アクティブパッシブモードロック Nd:YAG レーザー(EKSPLA、10Hz)を光源とするシステム<sup>5</sup>を用いた。IV-SFG 測定は図2のようなセットアップで行った。イオン液体は70°Cに温調したガラス製容器に入れ、液体表面に波長可変赤外光と第二次高調波(532nm)をそれぞれ50°、69°で入射した。反射方向に発生した和周波光(SF光)は各種フィルター、モノクロメーターを通した後、光電子増倍管で検出した。

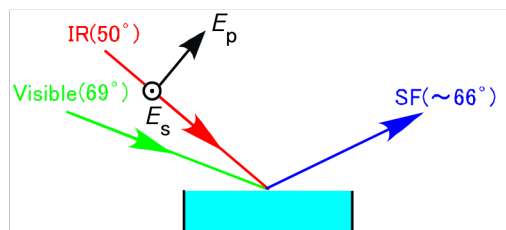


図2. IV-SFG 測定のサンプルセットアップ

## 【結果と考察】

IV-SFG測定を行った結果、スペクトル形状が時間経過とともに変化する緩和現象を観測した。さらに、この緩和現象にはアルキレン鎖長依存性も観測された。

図にアルキレン鎖長 $n = 8$ のイオン液体( $[C_8(\text{MIm})_2][\text{TFSA}]_2$ )のIV-SFGスペクトルの時間依存性を示す。変更組み合わせSSP(SF光: S偏光、可視光: S偏光、赤外光: P偏光)のものを示してある。ピークの帰属は $2850 \text{ cm}^{-1}$ がアルキレン鎖の $\text{CH}_2$ 対称伸縮振動、 $2900 \text{ cm}^{-1}$ がアルキレン鎖の $\text{CH}_2$ 反対称伸縮振動である。

$\text{CH}_2$ 反対称伸縮振動の振幅強度変化に対し指数関数によるフィティングを行ったところ、時定数が14.5時間であった。このような非常に遅い表面構造の緩和はモノカチオン系イオン液体では知られておらず、ジカチオン構造に起因するものであると考えられる。

また、この緩和現象にはアルキレン鎖長依存性が見られた。アルキレン鎖長が $n \geq 8$ のイオン液体では、 $[C_8(\text{MIm})_2][\text{TFSA}]_2$ と同様のスペクトル形状野緩和が観測された。一方、アルキレン鎖長が $n < 7$ のイオン液体では、緩和は観測されず、10時間以上経過してもスペクトル形状は変化しなかった。

## 【参考文献】

- [1] K. Ito, et al., *Electrochimica Acta*, **2000**, 45, 1295.
- [2] J. L. Anderson, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 593.
- [3] H. Ji, et al., *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 81.
- [4] H. Shirota, et al., *J. Chem. Eng. Data*, **2011**, 56, 2543.
- [5] T. Iwahashi et al., *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 11936.

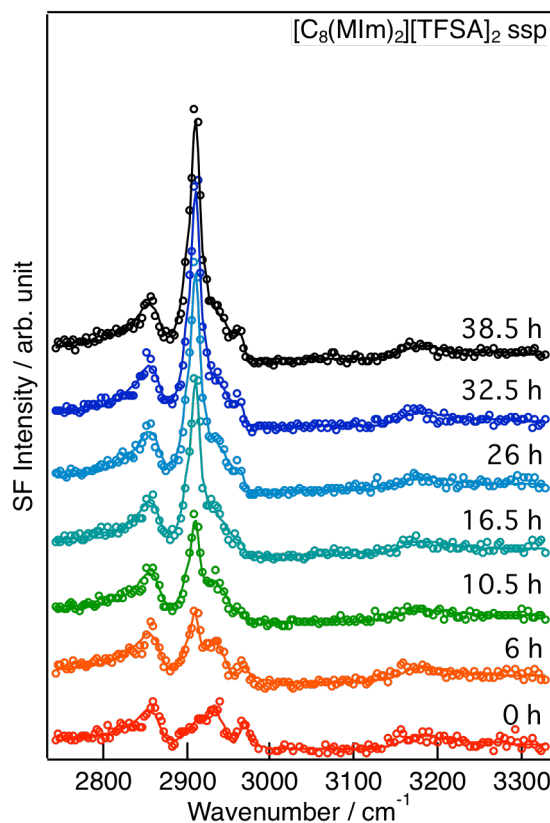


図3.  $[C_8(\text{MIm})_2][\text{TFSA}]_2$  の IV-SFG スペクトルの時間依存性